

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03005301 A**(43) Date of publication of application: **11.01.91**

(51) Int. Cl.

**C01B 3/38**  
**C10K 3/00**  
**C10L 3/00**  
**H01M 8/04**  
**H01M 8/06**

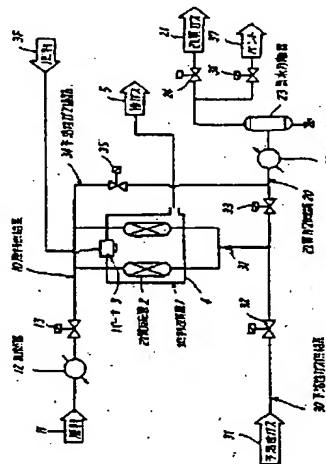
(21) Application number: **01137158**(22) Date of filing: **30.05.89**(71) Applicant: **FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD**(72) Inventor: **OSAWA ISAMU  
NOGI TOSHIHIDE**(54) **METHOD FOR OPERATING AND STOPPING FUEL REFORMER**

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To reduce the time required for the reducing reaction of an oxidation catalyst by introducing an inert gas into a reformer tube isolated from the raw material in the backward direction to purge a combustible gas contg. steam.

**CONSTITUTION:** Selectors 32, 35 and 36 are closed, and selectors 13, 33 and 24 are opened to operate the fuel reformer. Meanwhile, when the operation is stopped, the selector 13 is closed to stop the supply of the raw gas such as hydrocarbons and alcohols, a burner 3 is extinguished, a feed valve 24 is closed to stop the supply of the reformed gas 21 to a fuel cell. The selectors 35 and 36 are then opened, the selector 33 is closed, the selector 32 is opened to introduce the inert gas 31 from the lower outlet of the reformer 2 through the selector 32, the remaining reformed gas and steam are discharged to the outside of the system from the selector 36 through an inert gas passage 34, a water condenser 22 and a steam separator 23 as a vent gas 37, and condensed water is recovered in the separator 23.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-5301

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 01 B 3/38  
C 10 K 3/00  
C 10 L 3/00  
H 01 M 8/04  
8/06

識別記号

庁内整理番号

S  
R

8216-4G  
7106-4H

9062-5H  
9062-5H  
6958-4H

⑬ 公開 平成3年(1991)1月11日

C 10 L 3/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料改質装置の運転停止方法

⑰ 特 願 平1-137158

⑱ 出 願 平1(1989)5月30日

⑲ 発 明 者 大 澤 勇 神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機  
総合研究所内

⑲ 発 明 者 野 木 俊 秀 神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号 株式会社富士電機  
総合研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社富士電機総合 神奈川県横須賀市長坂2丁目2番1号  
研究所

⑲ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料改質装置の運転停止方法

2. 特許請求の範囲

1) 炭化水素類、アルコール類等の原料をその供給系を介して熱源を有する水蒸気改質器の改質反応管に送って水素リッチな改質ガスに改質し、改質ガス供給系を介して燃料電池に供給する燃料改質装置において、その停止時に前記原料の供給を遮断した後、前記改質反応管に不活性ガスを前記原料の供給方向とは逆向きに導入して前記改質反応管および改質ガス供給系内に残存する水蒸気を含む可燃性ガスをバージすることを特徴とする燃料改質装置の運転停止方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、燃料電池に水素リッチな改質ガスを供給する燃料改質装置の改質運転を停止する際、低純度の不活性ガスを用いて改質装置内に残存する改質ガスおよび水蒸気をバージする方法に関する。

(従来の技術)

第2図は従来装置を示すシステムフロー図である。図において、1は燃料改質器であり、その炉体4の上部にはバーナ3が設けられ、炉体内には改質反応管2が設けられる。原料11はメタン等の炭化水素類またはメタノール等のアルコール類を原料とし、これに水蒸気改質反応に必要な水蒸気または水を所定の水添比で加えた混合物であり、原料供給系10に設けられた加熱器12で所定温度の原料ガスとなり、切換弁13を介して改質反応管2の上部入口側に供給される。改質反応管2には水蒸気改質触媒2Cとして銅系、亜鉛系、モリブデン系等の改質触媒層が充填され、原料ガスを水蒸気改質反応によって水素リッチな改質ガスに改質する。この水蒸気改質反応は吸熱反応であり、必要な熱量はバーナ3で燃料3Fを燃焼させることによって供給され、改質反応管2を反応に好適な温度に保持して改質が行われるとともに、燃焼排ガス5は例えば加熱器12で熱交換した後系外に排出される。生成した改質ガス21Fは改質反応管2の底

部出口側から<sup>改質</sup>反応ガス供給系20に入り、水コンデンサ22で改質ガス中に多量に含まれる水分を凝縮させ、気水分離器23で水を回収し、乾燥した改質ガス21が切換弁24を介して図示しない燃料電池発電装置に供給される。

このようにして改質運転中の装置を停止する際、弁13, 24 を閉じ、ベント側の弁36を開くと、大気圧より高い圧力分の改質ガス21はベントガス37として系外に放出されるが、改質反応管2および改質ガス供給系20内には常圧の改質ガス21Fと水蒸気が多量に残存する。この状態でバーナ3を消火し、炉体4の温度が低下してくると、系内のガス圧が下がるためにベント側から空気を吸入し、水素リッチな改質ガスと空気が混合して爆鳴気を生ずる危険性を生ずる。また、系内の水蒸気が冷えた改質触媒層2C表面に結露する。このようにぬれた状態の改質触媒層をそのままにして再起動し、また停止する操作を繰り返し行くと、改質触媒が粉化して触媒性能が低下する。

このような状態を防止するために、切換弁13お

活性ガス31を改質反応管2の上部入口側（原料ガスの入口側）から送り込んで可燃性ガスのバージ操作を行っているために、改質触媒層2Cの酸化劣化が入口側から始まって逐次出口側に向けて進行する。酸化劣化した触媒は改質運転を再開することによって生成する水素によって還元されるが、酸化劣化部分の主体が原料ガスの入口側に存在するために生成水素による還元速度が遅く、負荷である燃料電池が起動、停止の繰り返し頻度が高い発電装置である場合には、改質触媒の酸化劣化が徐々に進行してしまうという欠点がある。この対策としては、改質反応管2に充填する改質触媒量に酸化劣化を予測してあらかじめ余裕を持たせておくことが考えられるが、これによって改質反応管が大型化するという問題を生ずる。

この発明の目的は、酸化した触媒の還元反応を活性化することにより、起動、停止の繰り返しを低純度の窒素ガスを不活性ガスとして用いて行えるようにすることにある。

（課題を解決するための手段）

よび24を閉じ、弁36を開くとともに、不活性ガス供給系30の切換弁32を開いて窒素ガス等の不活性ガス31を原料供給系10の一部分を経由して改質反応管2にその上部入口側から供給し、改質反応管2や改質ガス供給系20等に残存した改質ガス21Fや水蒸気をベント側に追い出し（この操作をバージという）た後、不活性ガスが系内に充填した状態で休止状態とする停止方法が知られている。また、ゼオライトを用いた窒素分離装置や透過膜を用いた窒素分離装置によって空気から分離した窒素を不活性ガス31として使用することにより、窒素ポンプや液化窒素タンク等の設置や純窒素の補充を不要とする方法が知られている。

（発明が解決しようとする課題）

上述の窒素分離装置で得られる窒素ガスは、主として装置の経済性の面から0.1%から2%程度の酸素を含むのが一般的である。このように酸素を含む低純度の窒素ガスを不活性ガス31として改質反応管に供給すると、改質触媒2Cが酸化してその触媒としての機能が低下する。従来装置では不

上記課題を解決するために、この発明によれば、炭化水素類、アルコール類等の原料をその供給系を介して熱源を有する水蒸気改質器の改質反応管に送って水素リッチな改質ガスに改質し、改質ガス供給系を介して燃料電池に供給する燃料改質装置において、その停止時に前記原料の供給を遮断した後、前記改質反応管に不活性ガスを前記原料の供給方向とは逆向きに導入して前記改質反応管および改質ガス供給系内に残存する水蒸気を含む可燃性ガスをバージすることとする。

（作用）

上記手段において、酸化した改質触媒の還元反応が水素濃度の高い雰囲気中で活性化できることに着目し、改質反応管への低純度窒素の供給を原料ガスの供給方向は逆向きに反応管の出口側から供給するよう構成したことにより、改質触媒層の酸化劣化は主に改質ガスの出口側部分を主体にして発生することになり、したがって改質運転を再開することによって上流側で生成した水素リッチな改質ガスが下流にある酸化した改質触媒部分に

豊富に供給されるので、酸化触媒の還元反応が活発化し、短時間の改質運転によって改質触媒の性能を回復できる。したがって、改質運転の停止時に低純度の窒素ガスを用いて可燃性ガスおよび水蒸気のバージ操作を行っても、改質運転の再開によって短時間のうちに改質反応の低下を回復できるので、燃料電池負荷に対応して燃料改質装置の起動停止を繰り返すことができる。

#### (実施例)

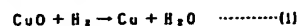
以下この発明を実施例に基づいて説明する。

第1図はこの発明の実施例方法を示す燃料改質装置のシステムフロー図であり、従来装置と同じ部分には同一参照符号を用いることにより詳細な説明を省略する。図において、原料供給系10と改質ガス供給系20の水コンデンサ22の上流側との間に切換弁35を有する不活性ガス通路34を設ける。また不活性ガス供給系30は改質反応管2の下部出口側に連通するように切換弁32を介して改質ガス供給系20に連結される。また、この連結部分と不活性ガス通路34の連結部分との間の改質ガス供給系

20の配管部分には切換弁33が設けられる。

このように構成された改質装置の改質運転は切換弁32,35および36を閉じ、切換弁13,33,24を開いた状態で従来方法におけると同様に行われる。一方、改質運転の停止時には、切換弁13を閉じて原料の供給を遮断し、バーナ3を消火し、供給弁24を閉じて図示しない燃料電池への改質ガス21の供給を停止する。ついで切換弁35および36を開き、切換弁33を閉じ、ついで切換弁32を開くと不活性ガスとしての酸素を含む窒素ガス31が切換弁32を介して改質反応管2の下部出口から流入し、残留する改質ガスおよび水蒸気は改質反応管2の上部出口から不活性ガス通路34、水コンデンサ22、気水分離器23を経由して弁36からベントガス37として系外にバージされる。また、水蒸気は水コンデンサ22で凝縮し、気水分離器23に回収される。窒素ガスの供給は系内の酸素濃度が十分低くなった時点で切換弁32によって遮断され、弁36を閉じることにより系内に窒素ガス31が封入された状態で装置が冷却され、休止状態に至る。

上述の停止操作において改質反応管2の出口側から流入した窒素ガス中の酸素 $O_2$ は改質触媒と反応して触媒が例えば銅系であれば触媒表面に亜酸化銅 $Cu_2O$ が生成し、改質触媒層2Cの下部出口部分から入口部分に向けて触媒の酸化が進行する。しかしながら、改質装置の改質運転を再開すると、改質触媒層2Cの上流側で生成した水素リッチな改質ガス21Fが下流側に位置する酸化した触媒に豊富に供給されて次式に示す還元反応が盛んに行われ、酸化された触媒が速やかに還元されて改質触媒としての活性を取り戻すことができる。



このように実施例方法では、燃料改質装置の改質反応管に不活性ガスを原料ガスとは逆向きに流す不活性ガス通路を付加するだけで、吸着剤方式や透過膜方式など簡便な空気中窒素分離装置で得られる酸素を0.1%から2%程度含む低純度の窒素を残存改質ガスのバージ用不活性ガスに使用して改質運転の起動停止を繰り返す行っても、改質触媒層の酸化による水蒸気改質反応の低下をもた

らすことなく、改質反応を効率よく行うことができる。また、系内の可燃性ガスを完全にバージし、水分を回収できるので、改質触媒層がめくれることによる性能低下や空気と可燃性ガスの混触の危険性などを回避できることはいうまでもないことである。

#### (発明の効果)

この発明は前述のように、燃料改質装置の改質運転を停止する際、改質反応管に原料ガスの供給方向とは逆向きに酸素を含む低純度の窒素ガスを送って系内に残存した水蒸気を含む可燃性ガスのバージを行うよう構成した。その結果、窒素ガス中の酸素によって改質反応管の出口側部分で酸化した改質触媒が、改質運転の再開によって酸化した触媒にその上流で生成した水素ガスが豊富に供給され、酸化触媒の還元反応が盛んに起こるので、不活性ガスを原料ガスと同じ方向に流す従来方法に比べて還元反応に要する時間を大幅に短縮することが可能になり、したがって起動、停止の頻度の高い燃料電池負荷に対応して改質性能の低下を

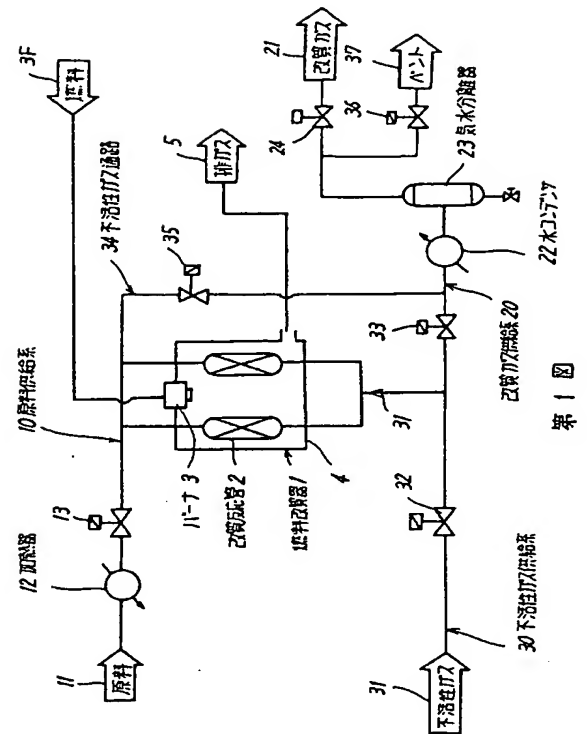
もたらしことなく起動停止を繰り返して行える燃料改質装置を簡易な空气中窒素の分離装置から供給される低純度の窒素ガスを用いて得ることができる。また、改質触媒量を酸化劣化を配慮して増量する必要がなく、高純度窒素を必要とせず、かつ不活性ガスの逆流通路も容易に形成できるので、改質装置を小型化かつ簡素化できるとともに、純窒素の補給などの保守作業をも省力化できる利点を得られる。

#### 4. 図面の簡単な説明

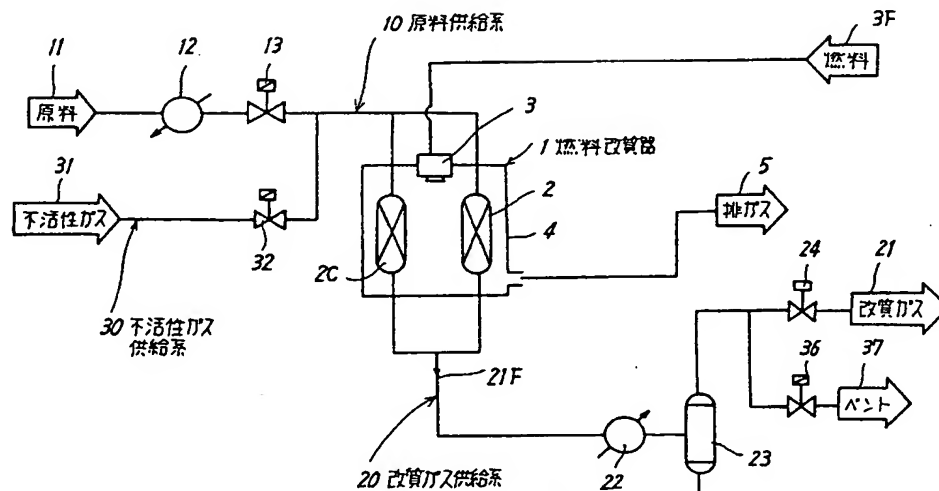
第1図はこの発明の実施例方法を示す燃料改質装置のシステムフロー図、第2図は従来方法を示す燃料改質装置のシステムフロー図である。

1：燃料改質器、2：改質反応管、3：バーナ、4：炉体、10：原料供給系、11：水添原料、12：加熱器、20：改質ガス供給系、21, 21F：改質ガス、22：水コンデンサ、23：気水分離器、30：不活性ガス供給系、31：不活性ガス（低純度の窒素ガス）、13, 24, 32, 33, 35, 36：切換弁、34：不活性ガス通路、37：ベント系（被バージガス）。

代理人弁護士 山口 蔵



第1図



第2図